

113

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Yongfa KONG et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **June 18, 2001**

For: **DOUBLY DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS**

jc021 U.S. PRO  
09/881836  
06/18/01



**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

June 18, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Chinese Appln. No. 00 1 21092.0, filed on July 20, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,  
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI  
McLELAND & NAUGHTON, LLP



Stephen G. Adrian  
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 010737  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
SGA/yap

# 证 明

JC921 U.S. PRO  
09/881836  
06/18/01  


本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 07 20

申 请 号： 00 1 21092. 0

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 双掺铌酸锂晶体

申 请 人： 南开大学

发明人或设计人： 孔勇发； 许京军； 李冠告； 孙骞； 张国权； 黄晖； 黄自恒  
： 陈绍林； 陈晓军； 张光寅

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2001 年 4 月 24 日

## 权 利 要 求 书

1、一种双掺铌酸锂晶体，其特征在于它包括掺铁并且同时选择掺入了半径匹配的第二种金属离子，其组成可表示为： $Li_{1-x}Nb_{1-y}O_3 \cdot Fe_m \cdot M_n$ ，其中 M 是镁、锢或锌中的一种，用 q 来表示 M 离子的价态(M 为镁、锌时 q=2, M 为锢时 q=3)，则 x, y, m, n 的取值范围分别是： $0.05 \leq x \leq 0.13$ ,  $0.00 \leq y \leq 0.01$ ,  $5.0 \times 10^{-5} \leq m \leq 7.5 \times 10^{-4}$ ,  $0.02 \leq qn \leq 0.13$ 。

2、按照权利要求 1 所说的双掺铌酸锂晶体，其特征在于它的组成是：

掺铁 0.007~0.03 wt% 与掺镁 1.0~5.5 mol.%、

掺铁 0.01~0.05 wt.% 与掺锢 0.75~3.0 mol.% 或

掺铁 0.02~0.06 wt.% 与掺锌 1.5~6.5 mol.%，

其中同成分配比为  $[Li]/[Nb]=0.87~0.95$ 。

3、权利要求 1 或 2 所说的双掺铌酸锂晶体的制备方法，其特征在于它包括下述步骤：

(1) 称取计量组成金属元素的  $Li_2CO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Fe_2O_3$  及  $MgO$ 、 $In_2O_3$  或  $ZnO$ ，在  $150^{\circ}C$  下烘干，充分混合 24 小时，在  $850^{\circ}C$  恒温 2 小时，使  $Li_2CO_3$  分解，在  $1100^{\circ}C$  煅烧 2 小时得到掺杂铌酸锂粉料。

(2) 将粉料压实放于白金坩埚内，用中频炉加热，Czochralski 提拉法沿 c 轴方向按拉脖、放肩、等径、收尾即可得到双掺铌酸锂晶体，其中，拉速 1~3 mm，转速 15~30 rpm，气液温差  $20^{\circ}C$ ，熔体内温度梯度  $1.5^{\circ}C/mm$ ，熔体上方温梯为  $1.0^{\circ}C/mm$ 。

(3) 将晶体在  $1200^{\circ}C$  单畴化、退火，可得双掺铌酸锂晶体。

4、权利要求 1 所说的双掺铌酸锂晶体的应用，其特征在于它可用于三维光全息存储材料。

# 说 明 书

## 双掺铌酸锂晶体

本发明属光折变晶体材料领域。

三维全息光学存储器即将面世，但这并不意味着产品已成熟，其主要问题是还未得到理想的三维光全息存储材料。实际上，世界上的科学家一直在寻找理想的三维全息存储材料。到目前为止，掺铁铌酸锂晶体还被认为是首选材料，但它存在明显的缺点，即响应时间长、抗光散射能力差 (A. Hellemans, Holograms can storage terabytes, but where? Science 286 (1999) 1502)。改良与优化掺铁铌酸锂晶体（抑制其中光生伏特效应，同时保持它的优良光折变特性等）仍是当前的首要任务。

本发明目的是提供一种双掺铌酸锂晶体，它是优化改良的掺铁铌酸锂晶体，具有光强阈值效应、光区膨胀效应，具有优良的光折变存储性能，可以作为高性能的理想三维全息光存储材料。

本发明双掺铌酸锂晶体是在铌酸锂晶体中掺铁并且同时选择掺入了半径合适的第二种金属离子，其组成可表示为： $Li_{1-x}Nb_{1+y}O_3: Fe_m, M_n$ ，其中 M 是镁、锢或锌中的一种，用 q 来表示 M 离子的价态 (M 为镁、锌时 q=2, M 为锢时 q=3)，则 x, y, m, n 的取值范围分别是： $0.05 \leq x \leq 0.13$ ,  $0.00 \leq y \leq 0.01$ ,  $5.0 \times 10^{-5} \leq m \leq 7.5 \times 10^{-4}$ ,  $0.02 \leq qn \leq 0.13$ 。

双掺铌酸锂晶体的组成可以是：

掺铁 0.007~0.03 wt% 与掺镁 1.0~5.5 mol.%、

掺铁 0.01~0.05 wt.% 与掺锢 0.75~3.0 mol.% 或

掺铁 0.02~0.06 wt.% 与掺锌 1.5~6.5 mol.%，

其中同成分配比为  $[Li]/[Nb]=0.87~0.95$ 。

本发明具体的实施步骤是：

(1) 称取计量组成金属元素的  $Li_2CO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Fe_2O_3$  及  $MgO$  ( $In_2O_3$  或  $ZnO$ )，在  $150^{\circ}C$  下恒温 2 小时将粉料烘干，然后在混料机上充分混合 24 小时，在  $850^{\circ}C$  恒温 2 小时，使  $Li_2CO_3$  充分分解，在  $1100^{\circ}C$  煅烧 2 小时成双掺杂铌酸锂粉料。(2) 将该粉料压实，放于白金坩埚内，用中频炉加热，Czochralski 提拉法沿 c 轴方向按拉脖、放肩、等径、收尾等过程生长双掺铌酸锂晶体，拉速  $1~3$  mm, 转速  $15~30$  rpm, 气液温差  $20^{\circ}C$ , 熔体内温度梯度  $1.5^{\circ}C/mm$ , 熔体上方温梯为  $1.0^{\circ}C/mm$ 。(3) 生长后的晶体在  $1200^{\circ}C$  单畴化、退火，可得掺铁掺镁铌酸锂晶体。

本发明双掺铌酸锂晶体具有高衍射效率，光折变三维全息光栅衍射效率在 68%

以上：光折变响应时间为3-5秒，在相同的工作光强的情况下，比掺铁铌酸锂晶体缩短了一个数量级；强的抗光散射能力，即光折变扇形光散射光强阈值比掺铁铌酸锂晶体提高近两个数量级。与国际上的同类指标相比，该晶体的响应时间提高了1至2个数量级，是一种高性能的三维全息光存储材料。在三维全息光盘、集成光学、军事对抗、民用导航、金融证券等方面有着非常广泛的应用前景。

本发明的突出的实质性的特点和积极效果可从下述实施例中得以体现，但是它们并不是对本发明作任何限制。

### 实施例 1：

(1) 称取 0.01 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及 3 mol%  $\text{MgO}$ ,  $[\text{Li}_2\text{CO}_3]/[\text{Nb}_2\text{O}_5]=0.94$ 。在 150°C 下恒温 2 小时将粉料烘干, 然后在混料机上充分混合 24 小时, 在 850°C 恒温 2 小时, 使  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  充分分解, 在 1100°C 烧烧 2 小时成双掺杂铌酸锂粉料。(2) 将该粉料压实, 放于白金坩埚内, 用中频炉加热, Czochralski 提拉法沿 c 轴方向按拉脖、放肩、等径、收尾等过程生长双掺铌酸锂晶体, 拉速 3 mm, 转速 27 rpm, 气液温差 20°C, 熔体内温度梯度 1.5°C/mm, 熔体上方温梯为 1.0°C/mm。(3) 生长后的晶体在 1200°C 单畴化、退火, 经定向、切割、磨抛等工序, 可得掺铁掺镁铌酸锂晶体。其最大衍射效率为 70%, 光散射光强阈值大于 20mW, 存储器平均写入时间为 5s ( $\text{I} \sim 1\text{W/cm}^2$ )。

## 实施例 2:

(1) 称取 0.015 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及 0.5 mol%  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{Li}_2\text{CO}_3]/[\text{Nb}_2\text{O}_5]=0.945$ 。在 150°C 下恒温 2 小时将粉料烘干, 然后在混料机上充分混合 24 小时, 在 850°C 恒温 2 小时, 使  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  充分分解, 在 1100°C 煅烧 2 小时成双掺杂铌酸锂粉料。(2) 将该粉料压实, 放于白金坩埚内, 用中频炉加热, Czochralski 提拉法沿 c 轴方向按拉脖、放肩、等径、收尾等过程生长双掺铌酸锂晶体, 拉速 2 mm, 转速 25 rpm, 气液温差 20°C, 熔体内温度梯度 1.5°C/mm, 熔体上方温梯为 1.0°C/mm。(3) 生长后的晶体在 1200°C 单畴化、退火, 经定向、切割、磨抛等工序, 可得掺铁掺铟铌酸锂晶体。其最大衍射效率为 72%, 光散射光强阈值大于 30mW, 存储器平均写入时间为 3s ( $\text{I} \sim 1\text{W}/\text{cm}^2$ )。

### 实施例 3：

(1) 称取 0.025 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及 6 mol%  $\text{ZnO}$ ,  $[\text{Li}_2\text{CO}_3]/[\text{Nb}_2\text{O}_5]=0.88$ 。在 150°C 下恒温 2 小时将粉料烘干, 然后在混料机上充分混合 24 小时, 在 850°C 恒温 2 小时, 使  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  充分分解, 在 1100°C 煅烧 2 小时双掺杂铌酸锂粉料。(2) 将该粉料压实, 放于白金坩埚内, 用中频炉加热, Czochralski 提拉法沿 c 轴方向按拉脖、放肩、等径、收尾等过程生长双掺铌酸锂晶体, 拉速 1.5 mm, 转速 20 rpm, 气液温差 20°C, 熔体内温度梯度 1.5°C/mm, 熔体上方温梯为 1.0°C/mm。(3) 生长后的晶体在 1200°C 单畴化、退火, 经定向、切割、磨抛等工序, 可得掺铁掺锌铌酸锂晶体。其最大衍射效率为 68%, 光散射光强阈值大于 50mW, 存储器平均写入时间为 3s ( $\text{I} \sim 1\text{W}/\text{cm}^2$ )。